

CLIPPEDIMAGE= JP406093199A

PAT-NO: JP406093199A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06093199 A

TITLE: ANTIFADING AGENT FOR GARDENIAN YELLOW COLOR

PUBN-DATE: April 5, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

INAMI, OSAMU

TAMURA, ITARU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

T HASEGAWA CO LTD

N/A

APPL-NO: JP03281938

APPL-DATE: October 3, 1991

INT-CL\_(IPC): C09B067/00; A23L001/275

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide an antifading agent for gardenian yellow color which contains polyphenols (chlorogenic acids) such as chlorogenic acid, caffeic acid and ferulic acid as the active ingredient.

CONSTITUTION: A gardenian yellow color, which apt to fade due to the light and heat instability, is mixed with about 0.5-30wt.% of a chlorogenic acid to effectively prevent the color from fading.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

3  
?t s2/5/all

2/5/1 (Item 1 from file: 345)  
DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat  
(c) 2002 EPO. All rts. reserv.

11707311  
Basic Patent (No,Kind,Date): JP 6093199 A2 940405 <No. of Patents: 002>

PATENT FAMILY:

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 6093199 A2 940405  
ANTIFADING AGENT FOR GARDENIAN YELLOW COLOR (English)  
Patent Assignee: HASEGAWA T CO LTD  
Author (Inventor): INAMI OSAMU; TAMURA ITARU  
Priority (No,Kind,Date): JP 91281938 A 911003  
Applic (No,Kind,Date): JP 91281938 A 911003  
IPC: \* C09B-067/00; A23L-001/275  
CA Abstract No: ; 121(13)156244K  
Derwent WPI Acc No: ; C 94-148090  
JAPIO Reference No: ; 180361C000093  
Language of Document: Japanese  
Patent (No,Kind,Date): JP 2904974 B2 990614  
Patent Assignee: HASEGAWA T CO LTD  
Author (Inventor): INAMI OSAMU; TAMURA ITARU  
Priority (No,Kind,Date): JP 91281938 A 911003  
Applic (No,Kind,Date): JP 91281938 A 911003  
IPC: \* C09B-067/00; A23L-001/275; C09B-061/00  
Language of Document: Japanese

2/5/2 (Item 1 from file: 347)  
DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04449299  
ANTIFADING AGENT FOR GARDENIAN YELLOW COLOR

PUB. NO.: 06-093199 [\*JP 6093199\* A]  
PUBLISHED: April 05, 1994 (19940405)  
INVENTOR(s): INAMI OSAMU  
TAMURA ITARU  
APPLICANT(s): T HASEGAWA CO LTD [330331] (A Japanese Company or  
Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 03-281938 [JP 91281938]  
FILED: October 03, 1991 (19911003)  
INTL CLASS: [5] C09B-067/00; A23L-001/275  
JAPIO CLASS: 14.3 (ORGANIC CHEMISTRY -- Dyes); 11.4 (AGRICULTURE -- Food  
Products)  
JOURNAL: Section: C, Section No. 1222, Vol. 18, No. 361, Pg. 93, July  
07, 1994 (19940707)

ABSTRACT

PURPOSE: To provide an antifading agent for gardenian yellow color which contains polyphenols (chlorogenic acids) such as chlorogenic acid, caffeic acid and ferulic acid as the active ingredient.

CONSTITUTION: A gardenian yellow color, which apts to fade due to the light and heat instability, is mixed with bout 0.5-30wt.% of a chlorogenic acid to effectively prevent the color from fading.

2/5/3 (Item 1 from file: 351)  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009868209

WPI Acc No: 1994-148090/\*199418\*

XRAM Acc No: C94-068149

**Fading inhibitor for yellow colouring matter of gardenia - contains chlorogenic acids e.g. polyphenol(s) such as chlorogenic or coffee acid**

Patent Assignee: HASEGAWA CO LTD (HASE )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6093199	A	19940405	JP 91281938	A	19911003	199418 B
JP 2904974	B2	19990614	JP 91281938	A	19911003	199929

Priority Applications (No Type Date): JP 91281938 A 19911003

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6093199	A		5	C09B-067/00	
JP 2904974	B2		5	C09B-067/00	Previous Publ. patent JP 6093199

Abstract (Basic): JP 6093199 A

The inhibitor contains chlorogenic acids (e.g. polyphenols such as chlorogenic acid, and coffee acids) as effective components.

The amt. of the chlorogenic acids is pref. 0.5-30 wt.% of the total gardenia yellow colouring.

USE/ADVANTAGE - The fading inhibitor is used in foods, drinks, medicals, cosmetics, etc. and effectively prevents fading of yellow colouring of gardenia due to light, oxygen or heat exposure.

In an example, ground raw coffee beans 600g and 70% methanol 2400g were blended, stirred and extracted for 3 hrs. at 65 deg.C. After cooling, solid was sepd. from liq., and the extracted liq. was conc. under reduced pressure to remove methanol. The conc. was adjusted to have the total amt. of 1000g and water. The soln. was passed through a column filled with a synthetic absorbent (SP-207) 400ml at SV of 1.0. After cleaning the column with water, 60% ethanol aq. soln. 800g was added at SV of 1.0, sepg. chlorogenic acids. The eluate was dried under reduced pressure to obtain refined chlorogenic acid 33g.

Dwg.0/0

Title Terms: FADE; INHIBIT; YELLOW; COLOUR; MATTER; GARDENIA; CONTAIN; CHLOROGENIC; ACID; POLYPHENOL; CHLOROGENIC; COFFEE; ACID

Derwent Class: B07; D13; D21; E24

International Patent Class (Main): C09B-067/00

International Patent Class (Additional): A23L-001/275; C09B-061/00

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-93199

(43) 公開日 平成6年(1994)4月5日

(51) IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 67/00		L 7306-4H		
A 2 3 L 1/275				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-281938	(71) 出願人	000214537 長谷川香料株式会社 東京都中央区日本橋本町4丁目4番14号
(22) 出願日	平成3年(1991)10月3日	(72) 発明者	稲波 治 神奈川県川崎市中原区荻宿335 長谷川香料株式会社川崎研究所内
		(72) 発明者	田村 至 神奈川県川崎市中原区荻宿335 長谷川香料株式会社川崎研究所内

(54) 【発明の名称】 クチナシ黄色色素の褪色防止剤

(57) 【要約】

【目的】 クロロゲン酸、カフェー酸、フェルラ酸などのポリフェノール類(クロロゲン酸類)を有効成分として含有するクチナシ黄色色素の褪色防止剤を提供する。

【構成】 光、熱などに対して不安定で褪色し易いクチナシ黄色色素にクロロゲン酸類を約0.5~約30重量%含有せしめることにより該天然色素の褪色を効果的に防止する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロロゲン酸類を有効成分として含有することを特徴とするクチナシ黄色色素の褪色防止剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はクチナシ黄色色素の褪色防止剤に関し、更に詳しくは、クロロゲン酸、カフェー酸、フェルラ酸、イソクロロゲン酸、ネオクロロゲン酸などのポリフェノール類（以下、クロロゲン酸類と称する）を有効成分として含有せしめることにより、クチナシ黄色色素の褪色を効果的に防止できるクチナシ黄色色素の褪色防止剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、食品用の色素としてタール系の合成色素が多用されていたが、合成色素の安全性が問題にされるようになってからは天然源材料から採取した天然色素がこれに取って変わってきている。現在、クチナシ黄色色素、パプリカ色素、赤キャベツ色素、ベニバナ黄色色素、クチナシ青色色素などをはじめとする天然色素は、例えば飲食品、化粧品、保健・医薬品などの分野で利用され、特に飲食品の着色に広く用いられている。しかしながら、これらの天然色素は、合成色素と比較して一般的に不安定で、例えば光、酸素、熱などによって経時的に色調の変化ならびに褪色などを伴い、商品価値が著しく低下するという使用上のトラブルがある。また、クチナシ黄色色素をはじめとする天然色素は、水溶液中でpHが低酸性側から中性に近付くに従って著しく不安定となり、褪色乃至変色することも知られている。

【0003】 上述のトラブルあるいは天然色素の不安定性を解決する目的で、該色素の褪色を防止するのに有効な特定成分を配合する幾つかの提案がなされている。ベニバナ黄色色素については例えば、カルタミン含有着色料（ベニバナ黄色色素）に、ソルビット、システインもしくはその酸塩、あるいはグリシンもしくはその酸塩をカルタミンに対して約0.01重量部以上配合するカルタミン含有着色料の安定化方法（特公昭50-13299号公報）、また、クチナシ青色色素については、例えばイリドイド配糖体の色素を酵素処理して生成する青色色素（クチナシ青色色素）にシクロデキストリン類を添加する色素の安定化方法（特開平1-163268号公報）などが提案されている。しかしながら、クチナシ黄色色素に特定成分を配合して該色素の褪色あるいは変色を有効に防止する方法は未だ知られていない。

【0004】 一方、クロロゲン酸類が褪色あるいは変色防止に効果を有することはよく知られており、該クロロゲン酸類を有効成分として含有する飲食品の褪色あるいは褐変などの変色防止に関しても幾つかの提案がなされている。例えば、パプリカ色素の褪色防止方法（特公昭59-50265号公報）、カフェー酸、フェルラ酸、クロロゲン酸等による糖類の褐変防止方法（特開昭57

-115147号公報）、糖類の褐変防止効果を利用した褐変のないキャンディーの製造法（特公昭58-32855号公報）などが提案されている。本出願人もまた、クロロゲン酸、カフェー酸等の抗酸化性を利用したアントシアニン系色素の褪色防止剤（特公平1-22872号公報）、アントシアニン系色素含有飲食物（特開平1-132344号公報）などの提案を行っている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来、天然色素が有する褪色乃至変色などのトラブルを解決するため、上述のように数多くの提案がなされ、それなりの効果を挙げている。しかしながら、クチナシ黄色色素の褪色乃至変色を防止する提案は従来なされたことがなく、該色素が酸性領域において光、酸素、熱などに不安定でこれにより経時的に色調の変化ならびに褪色を伴う重大な解決すべき課題を有しており、該色素の優れた褪色防止剤の開発が強く望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、先に提案したアントシアニン系色素の褪色防止剤の研究に引き続き、更に従来から開発が強く望まれているクチナシ黄色色素の褪色防止剤について鋭意研究を行ってきた。その結果、従来、クチナシ黄色色素の褪色防止剤としては知られていないクロロゲン酸類が該色素の褪色防止に優れた効果を発揮することを発見した。更に、本発明のクロロゲン酸類は、前述のごとき色素の利用される広い分野で褪色防止剤として有用であること、特にクチナシ黄色色素を含有する飲食品分野において好適に利用でき、飲食品に不都合な香味変調を生ずることなしに、優れた褪色防止効果を付与できることがわかった。従って、本発明の目的は、クロロゲン酸類を有効成分として含有するクチナシ黄色色素の褪色防止剤を提供するにある。

【0007】 以下、本発明の態様について更に具体的に説明する。

【0008】 クチナシ黄色色素は、クチナシの果実より抽出したもので、色素成分の主成分はクロシンである。クロシンはクロセチンのジイゲンチオピオースエステルであり、加水分解するとクロセチンとブドウ糖になる。クチナシ黄色色素は市販品として入手することができる。とともに以下の操作により容易に製造することもできる。例えば、乾燥したクチナシ果実の皮を取り除いた後に粉碎し、必要によりエタノールなどの溶剤で油脂類を除去した後、水または温水で抽出することによりクチナシ黄色色素抽出液が調製できる。更に、該抽出液を濾過して透明液とし、濃縮した後に殺菌工程を経て、①水溶液形態とする場合には、これにプロピレングリコール、あるいはエタノールを添加したクチナシ黄色色素とするか、②粉末形態とする場合は、色素担体として殺菌濃縮した色素原液に水溶性糖類を加えて噴霧乾燥するか、③色素原液をそのまま噴霧乾燥した原粉末に粉末糖類を混



合した粉末状のクチナシ黄色色素など各種の形態にして利用することができる。

【0009】上述のようにして得ることのできるクチナシ黄色色素に添加して、該色素の褪色あるいは変色の防止に利用するクロロゲン酸類としては、例えばクロロゲン酸、カフェー酸、フェルラ酸、イソクロロゲン酸、ネオクロロゲン酸などを挙げることができる。使用するクロロゲン酸類は、市販品として容易に入手できる化学合成品であってもよいし、また天然物起源から採取したものでもよい。天然起源のクロロゲン酸は、例えばコーヒー豆中にクロロゲン酸カリウムカフェインの形で含有され、微量にはタバコ葉、サツマイモ、ナシ葉、リンゴ果肉その他広く植物中に分布する。また、カフェー酸は針葉樹皮、タデ科植物、タバコなどに遊離状態で存在するが、クロロゲン酸としてコーヒー豆をはじめ広く分布し、クロロゲン酸からキナ酸部分を脱離させて得ることもできる。本発明で利用するクロロゲン酸類は必ずしも純品である必要はないが、少なくとも添加しようとする色素の香気香味に変調をきたさない程度にまで精製されているものが好ましい。

【0010】精製クロロゲン酸類の調製法に関しては、例えば本発明と同一出願人の出願による「精製クロロゲン酸の製法」(特願平2-265201号)及び「精製クロロゲン酸の製造方法」(特願平2-265202号)に詳細に開示されているが、その概要を示せば、例えば前者の方法はコーヒー生豆を含水率約5重量%以上、好ましくは含水率約5~約90重量%のメタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン等の含水水混和性有機溶媒を、コーヒー生豆粉砕物1重量部に対して約2~約50重量部を使用し、温度約20~約80℃にて抽出し、得られた抽出液を水抽出の場合はそのまま、また含水水混和性有機溶媒抽出液の場合は、蒸留などの手段によって該有機溶媒の含有量を、例えば約5重量%以下とした後、例えばスチレン・ジビニルベンゼン系多孔性重合樹脂又はメタアクリル酸系合成吸着剤と接触処理することによってコーヒー生豆抽出液中のクロロゲン酸及びその同族体、カフェイン及びトリゴネリン等の抽出成分を該吸着剤に吸着せしめ、次いで、該合成樹脂吸着剤を稀アルカリ水溶液で脱着処理するとにより、クロロゲン酸及びその同族体を選択的に溶出せしめ、カフェイン等の不要な成分を排除した純度の高いクロロゲン酸を得ることができる。

【0011】また後者の方法によれば、上記と同様にして得られたコーヒー生豆の抽出液を陽イオン交換樹脂と接触処理することによってコーヒー生豆抽出液中のカフェインがほぼ完全に該樹脂に吸着除去され、高純度のクロロゲン酸を含有する抽出液を得ることができる。

【0012】本発明の褪色防止剤は、上述のようにして得られるクロロゲン酸類のみを含有していてもよいし、クロロゲン酸類と適当な希釈剤もしくは担体との組成物

の形態であってもよい。このような希釈剤もしくは担体としては、例えばアラビアガム、デキストリン、グルコース、シュクロースなどの固体希釈剤もしくは担体、また水、エタノール、プロピレングリコール、グリセリン、界面活性剤などの液体希釈剤もしくは担体を例示することができる。本発明の褪色防止剤は、任意の剤形で利用してよく、例えば粉末状、顆粒状、液状、乳化液状、ペースト状その他適宜の剤形であることができる。例えば、アラビアガム、デキストリンなどを添加して粉末状、顆粒状などの剤形で使用してもよく、また例えば、エタノール、プロピレングリコール、グリセリン、あるいはこれらの混合物に溶解して液状剤形として使用することもできる。更に、本発明においては褪色防止剤とクチナシ黄色色素と、その他既知の例えば、L-アスコルビン酸、ルチン、ケルセチンなどの褪色防止剤を配合した混合物の形態であってもよい。

【0013】本発明のクロロゲン酸類を有効成分とする褪色防止剤は、クチナシ黄色色素に直接添加混合することによって該色素の光、酸素、熱または湿度などによる褪色を防止することができるし、あるいは該色素を用いて着色した製品に添加配合することによって、該製品の光、酸素、熱または湿度などによる褪色を効果的に防止することもできる。このような製品としては、飲食物・嗜好品類、飼料類、保健・医薬品類、香粧品類などを挙げることができる。例えば、無果汁飲料、果汁入り飲料、乳酸菌飲料、粉末飲料などの飲料類；アイスクリーム、シャーベット、氷菓などの冷菓類；プリン、ゼリー、パバロア、ヨーグルトなどのデザート類；その他ドロップ、キャンディー、チョコレート、餡、栗甘露煮、畜肉加工食品、焼肉たれ、漬物、水産練り製品、中華類などのごとき飲食物・嗜好品類の褪色防止剤；例えば、錠剤、液状経口薬、粉末状の経口薬、湿布薬などのごとき保健・医薬品類の褪色防止剤；あるいは例えば、石鹸、洗剤、シャンプーのごとき香粧品類の褪色防止剤として有用である。

【0014】本発明におけるクロロゲン酸類の添加量は、クチナシ黄色色素の含有量又は濃度などによって適宜選択することができるが、一般的にはクチナシ黄色色素に対して約0.5~約30重量%程度の範囲がしばしば採用される。また所望によりクロロゲン酸類に加えて従来既知の褪色防止剤、協力剤又は還元剤、例えばL-アスコルビン酸、ルチン、ケルセチン等を配合することもできるが、その場合の添加量も総量で上記と同程度である。

【0015】以下、参考例ならびに実施例により本発明の褪色防止剤について更に詳しく説明する。

【0016】

【参考例1】 クロロゲン酸の精製

コーヒー生豆粉砕物600gに70%メタノール2400gを加えて65℃で3時間攪拌抽出した。冷却後固・

液分離を行い、抽出液を減圧濃縮してメタノールを除去した。得られた濃縮物に食塩100g及び水を加えて総量1000gに調整した。この溶液を、合成吸着剤(SP-207)400mlを充填したカラムにSV=1.0で通液して抽出物を吸着させた。引き続きカラムに水を流して洗浄後、60%エタノール水溶液800gをSV=1.0で流しクロロゲン酸類を溶離させた。得られた溶出液を減圧乾燥して精製クロロゲン酸33gを得た。

【0017】

【参考例2】 クロロゲン酸の精製

コーヒー生豆200gに70%エタノール1000gを加え、75℃で3時間攪拌抽出した。冷却後、固・液分離を行い、分離した抽出液を陽イオン交換樹脂(SK-1B)250mlを充填したカラムにSV=1.0で通液してカフェインを吸着除去した。溶出液を減圧乾固し\*

\*て本発明の精製クロロゲン酸28gを得た。

【0018】

【実施例1~6】 クチナシ黄色色素の褪色防止効果  
果糖ブドウ糖液糖160g、クエン酸1.5gおよびクエン酸ナトリウム0.17gを水に溶解させて1000mlのシロップ液を用意する。このシロップ液にクチナシ黄色色素を1g添加してクチナシ黄色色素水溶液を調製した。次いでこの色素水溶液に本発明の褪色防止剤を添加して、無色透明の200mlびんに入れ、日光照射による440nmの吸光度の変化を経時的に測定し色素残存率を決定した。その結果を表1に示す。この表から本発明の褪色防止剤はクチナシ黄色色素に対して著しい褪色防止効果を示すことが分かる。

【0019】

【表1】

実施例	褪色防止剤の種類 (クロゲン酸類)	添加量 (ppm)	日光照射による色素残存率(%)		
			1時間	2時間	4時間
1	クロゲン酸	50	73	55	41
2	クロゲン酸	100	85	69	58
3	カフェー酸	100	87	72	61
4	フェル酸	100	72	53	38
5	生コーヒー抽出物	150	72	50	35
6	ビタミンC	150	87	70	28
対照	無添加	0	46	20	9

【0018】

※ ※【実施例7~9】 クチナシ黄色色素の褪色防止効果

原料	本発明品(1)	本発明品(2)	本発明品(3)	対照品
小麦粉(準強力粉)	250g	250g	250g	250g
クエン酸	0.45g	0.45g	0.45g	0.45g
乳酸	0.25g	0.25g	0.25g	0.25g
食塩	1.5g	1.5g	1.5g	1.5g
クチナシ黄色色素	0.15g	0.15g	0.15g	0.15g
水	89.3g	89.3g	89.3g	89.3g
生コーヒー抽出物	0.15g			
クロロゲン酸		0.15g		
カフェー酸			0.15g	

【0019】 上記の処方に従って混合した中華麺の原料に本発明の褪色防止剤を添加した本発明品用中華麺組成物(3品)と無添加の対照品用中華麺組成物を調製した。この組成物を中華麺製造の常法に従って、混合混捏、圧延、切断、蒸煮、包装、加熱殺菌、冷却して褪色防止剤配合の本発明品中華麺(3品)および無配合の対照品中華麺を製造した。このようにして製造した中華麺を室温下、3500ルクスの蛍光灯で照射して3日後、6日後、10日後の中華麺の褪色を色差計を用いて測定した。測定方法は各経日後の中華麺のL(明度)、

a(赤みの度合)、b(黄みの度合)を測定し、 $\Delta E$ (色差)を算出した。その結果を表2に示す。この表から本発明の褪色防止剤はクチナシ黄色色素に対して著しい褪色防止効果を示していることが分かる。尚、色差( $\Delta E$ )は $\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2$ の平方根で求めることができ、その数値が大きいほど色調の変化(褪色)が大きいことを示している。

【0020】

【表2】

実施例	試料	蛍光灯3照射日 $\Delta E$	蛍光灯照射6日 $\Delta E$	蛍光灯照射10日 $\Delta E$
7	本発明品(1)	1.8	3.5	5.6
8	本発明品(2)	1.1	2.3	4.1
9	本発明品(3)	1.2	2.1	4.0

(5)

特開平6-93199

7

8

対照品

3.2

5.1

7.4

【0021】

【発明の効果】本発明は、クロロゲン酸、カフェー酸、フェルラ酸などのポリフェノール類を有効成分として含

有せさることにより、光、酸素、熱などに起因するクチナシ黄色色素の褪色を効果的に防止することができる。